

(11) Publication number:

57189142

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **56074157**

(51) Intl. Cl.: G03G 5/06 G03G 5/04

(22) Application date: 19.05.81

(30) Priority:

(43) Date of application publication:

20.11.82

(84) Designated contracting

states:

(71) Applicant: RICOH CO LTD

(72) Inventor: HASHIMOTO MITSURU

(74) Representative:

(54)

ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a flexible receptor with high sensitivity by adding a hydrazone compound as a charge transferring substance to a photosensitive layer formed on an electrically conductive support.

CONSTITUTION: To a photosensitive layer formed on an electrically conductive support is added a hydrazone compound represented by the formula (where R1 is lower alkyl; R2 is lower alkyl, phenyl, lower alkyl substituted phenyl, lower alkoxy substituted phenyl or benzyl; and R3 is H, lower alkyl or lower alkoxy) as a charge transferring substance. The hydrazone compound acts effectively as the photoconductive substance of the resulting electrophotographic receptor, and it is superior charge transferring substance. This receptor has high sensitivity and other superior advantages such as high flexibility.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO& Japio

$$\bigcirc R_1 \\ \bigcirc R_2 \\ \bigcirc CH = N - N - \bigcirc R_2$$

19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭57—189142

1 G 03 G 5/06

5/04

識別記号 102

1 1 5

庁内整理番号 6773-2H 6773-2H 砂公開 昭和57年(1982)11月20日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

匈電子写真感光体

②特

願 昭56-74157

@出

願 昭56(1981)5月19日

⑫発 明 者 橋本充

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑪出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

個代 理 人 弁理士 月村茂

外1名

937 ±377 ±

/ 発明の名称

電子写真感光体

- 2 特許請求の範囲
 - 1. 導電性支持体上に形成せしめた感光層中に 一般式 (I)

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
R_2 \\
R_3 \\
CH = N - N - O - R_3
\end{array}$$

(但し Ri は低級アルキル基、 Rt は低級アルキル基、フェニル基、低級アルキル電換フェニル基、低級アルコキシ置換フェニル基又はペンジル基、Rg は低級アルキル基、低級アルコキシ基又は水素を扱わす。)

で示されるヒドラゾン化合物を電荷搬送物質 として含有せしめたことを特徴とする電子写 真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真感光体に関し、更に詳しく

は導電性支持体上に形成せしめた感光層中に一 数式(I)

$$\bigcirc
\begin{matrix}
R_1 \\
N \\
N
\end{matrix}
\bigcirc
\begin{matrix}
CH = N - N - \bigcirc
\begin{matrix}
-R_2 \\
N \\
N
\end{matrix}
\bigcirc
\begin{matrix}
-R_3 \\
-R_4
\end{matrix}$$

(但し R, は低級アルキル基、 R, は低級 アルキル基、フェニル基、低級アルキ ル世換フェニル基、低級アルコキシ置 換フェニル基又はベンジル基、 R,は低 級アルキル基、低級アルコキシ基又は 水素を表わす。)

で示されるヒドラゾン化合物を電荷搬送物質と して含有せしめたことを特徴とする電子写真感 光体に関する。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ことにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によつて帯電せしめ、次いで像質

光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散せしめ て舒電潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれ ている染料、銀料などの着色材と高分子物質な どの結合剤よりなる検電徴粒子などを用いた現 像手段で可視化して画像を形成するようにした 画像形成法の一つである。とのような電子写真 法において感光体に要求される基本的な特性と しては、(1) 暗所で連当な電位に帯電できること、 (2) 暗所において電荷の逸飲が少ないこと、(3) 光 照射によつて速やかに電荷を逸散せしめうるこ となどがあげられる。従来用いられている前記 無機物質は、多くの長所を持つていると同時に さまざまな欠点を有していることは事実である。 例えば、現在広く用いられているセレンは前記 (1)~(3)の条件は十分に満足するが、製造する条 件がむずかしく、製造コストが高くなり、可挽 性がなく、ベルト状に加工することがむずかし く、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注 意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウム や散化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させ

て感光体として用いられているが、平滑性、硬 度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点 があるためにそのままでは反復して使用するこ とができない。

近年、これら無機物質の欠点を排除するため にいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光 体が提集され、実用に供されているものもある。 例えば、ポリーN - ピニルカルパゾールと2. 4 , 7 - トリニトロフルオレン - 9 - オンとか らなる感光体(米国特許第3484237号)、. ポリ - N - ピニルカルパゾールをピリリウム塩 系色素で増感したもの(特公昭48-25658 号)、有機額料を主成分とする感光体(特開昭 47-37543号)、染料と樹脂とからなる 共晶儲体を主成分とする感光体(特開昭 4 7 -10735号)などである。これらの感光体は 優れた特性を有するものであり、実用的にも価 値が高いと思われるものであるが、電子写真法 において、感光体に対するいろいろの要求を考 慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足す

るものが得られていないのが実情である。一方、 とれら優れた感光体は、目的により又は作製方 法により違いはあるが、一般的に言つて優れた 光導電性物質を使用することにより優れた特性 を示している。

本発明者らは、これらの光導電性物質の研究を行つた結果、上記一般式(I)で表わされるヒドラゾン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働き、更にまた電荷搬送物質として優れていることを発見した。すなわち、上記ヒドラゾン化合物は後述するように、いわらいの材料と組合せることによつて、予期しない効果を有する感光体を提供しうることを発見した。本発明はこの発見に基づくものである。

本発明に記載される前記一般式(I)のヒドラ ゾン化合物は、常法によつて製造することがで きる。すなわち、必要に応じて、総合剤として、 少量の酸(氷酢酸又は無機酸)を終加し、アル コール中で等分子量の8-ホルミルフェノチア ジン類とフェニルヒドラジン類を総合すること によつて得られる。前記一般式(I)に相当する ヒドラゾン化合物を例示すると次の通りである。 なおこれらの例から判るように前記一般式(I) の定義において、低級アルキル基の具体例とし てはメチル、エチル等が、また低級アルコキシ 基の具体例としてはメトキシ、エトキシ等が挙 げられる。

 $\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2 \\
R_3
\end{array}$ $\begin{array}{c}
R_2 \\
R_3
\end{array}$ $\begin{array}{c}
R_3 \\
R_3
\end{array}$

	•		•
16	Ri	R ₂	R,
1	-CH.	- C H 3	н
2	- C H a	-сн,	- C H .
. 3	- C H .	-сн,	-CtH.
4	- C H .	-сн.	-0 C H,
. 5	-с н°	- C * H *	н
6	-с н.	- C tH .	-CH.
7	-с н.	- C : H .	-C,H,
8	- C H a	- с ₂ н,	- o c H,
9	-с н,	-сн₂-О	н

16	Ri	R ₂	. R.
10	-сн.	- c н ₂ -{O}	-сн,
11	-сн,	-снО	-C2H1
1 2	-CH =	~ с н. - ⟨О⟩	-осн
13	·- C H 3	-(⊙)	н
14	- C H *	-ОУ-сн,	-сн.
15	- C * H *	-С На	н
16	- C * H *	- C H 1	-с н,
17	-C'H	-сн.	-C'H.
18	- C * H *	-сн.	-0 C H 3
19	-C1H4	-C:H:	H
20	- C'H'	- C ₁ H ₅	-сн.
2 1	-C,H,	$-c_{t}H_{1}$	-C.H.
2 2	-C,H,	-C'H'	-осн.
2 3	-C,H,	-снО	н
2 4	-C1H4	-сн₁-О	- C H .
2 5	- C * H *	-сн₁-(О)	-C,H,
26	-C,H,	-сн₁-(О)	-осн,
27	- C * H *	· -(0)	н
28	- C . H .	(⊙-сн,	-сн,

第1図の感光体において、ヒドラゾン化合物 は光導電性物質として作用し、光波表に必要な 電荷担体の生成および移動はヒドラゾン化合物 を介して行なわれる。しかしながらヒドラゾン 化合物は光の可視領域においてはほとんど吸収 を有していないので、可視光で画像を形成する

目的のためには可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ヒドラゾン化合 物が、結合剤(又は結合剤と可塑剤)とともに 電荷搬送條体を形成し、一方無機又は有機の額 料のような電荷発生物質が、電荷担体を発生す る。この場合、電荷搬送鉄体は主として電荷発 生物質が発生する電荷担体を受けいれ、これを 搬送する能力を持つている。ことで電荷発生物 質とヒドラゾン化合物が、たがいに、主として 可視領域において嵌収被長領域が重ならないと いうのが基本的条件である。とれは、電荷発生 物質に電荷担体を効率よく発生させるためには 電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要が あるからである。本発明記載のヒドラゾン化合 物は可視個域にほとんど吸収がなく、一般に可 視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電 荷発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷 撤送物質として働くのがその特長である。

第3図の感光体では電荷搬送層4を透過した

ば、例えばパフ研磨などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物および結合剤を含む溶液を強布乾燥して得られる。強布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーパーなどを用いて行なう。

第2図および第3図に示した感光体に用いられる電荷発生物質は、例えばセレン、セレン・ テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム・セ レンなどの無機銀料、有機銀料としては例えば シーアイピグメントブルー25(カラーインデ 生物質の割合は 0.1~50重量%、好ましくは 1~20重量%である。第3図の感光体における電荷搬送層中のヒドラゾン化合物の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と同様に 10~95重量%、好ましくは 30~90重量%である。なお、第1~3図のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体質を では、アルミニウムなどの金属板ではなっての金属板でで、 変になどの金属板でで、 変になるのは、 では、アウムなるのは、 ののは、 のの。 ののは、 のの。 ののは、 ののは、 ののは、 ののは、 ののは、 ののは、 ののは、 ののは、 のののは、 のののは、 ののの。 のの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 ののの。 のの。

ツクスCI21180)、シーアイピグメント レッド41(CI21200)、シーアイアシ ツドレツド5 2 (C I 4 5 1 0 0)、シーアイ ペーシックレッド3(CI45210)、カル パゾール骨核を有するアゾ類科(特開昭53-95088号)、スチリルスチルペン骨核を有 するアゾ頗料(特開昭53-133445号)、 トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顛科(特 開昭 5 3 - 1 8 2 3 4 7 号)、 ジベンゾチオフ エン骨.核を有するアゾ顔料(特開昭54-21728 母)、オキサジアゾール骨核を有するアゾ顛科 (特開 昭 5 4 - 1 2 7 4 2 号) 、フルオレノン 骨核を有するアゾ麒科(特開昭54-22834 号)、ピススチルペン骨核を有するアゾ類料(特開昭54-17733号)、ジスチリルオキ サジアゾール骨板を有するアゾ類科(艀開昭 5 4 - 2 1 2 9 号)、ジスチリルカルパゾール・ 骨核を有するアゾ顛科(特開昭54-1.4967 号)などのアゾ顛科、例えばシーアイピグメン トプルー1.6 (CI74100)などのフタロ

突施例 1

シアニン系類料、例えばシーアイパットブラウン 5 (C I 7 3 4 1 0)、シーアイパットダイ(C I 7 3 0 8 0)などのインジゴ系類料、アルゴスカーレットB(パイエル社製)インダンスレンスカーレットB(パイエル社製)などのペリレン系類料などである。

なお、以上のようにして得られる感光体には、 導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接 着層又はパリヤ層を設けることができる。これ らの層に用いられる材料としては、ポリアミド、 ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであ り、また膜厚は1 4 以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、 感光面に帯電、舞光を施した後、現像を行ない、 必要によつて、紙などへ転写を行なう。本発明 の感光体は感度が高く、また可撓性に含むなど の優れた利点を有する。

以下に実施例を示す。下配実施例において部はすべて重量部を示す。

電荷発生物質としてダイアンブルー(シーアイピグメントブルー25、CI21180)
76部、ポリエステル樹脂(パイロン200、(株) 東洋紡績製)の2%テトラヒドロフラン3700部をボールミル中で粉砕混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルベースよりなる導電性支持体のアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約1 Am の電荷発生層を形成した。

一方、電荷搬送物質として K 9 のヒドラゾン 化合物 2 部、ポリカーボネート樹脂(パンライト K 1 3 0 0 、 (株) 帝人製) 2 部およびテトラヒドロフラン 1 6 部を混合溶解して溶液とした後、これを前配電荷発生層上にドクターブレードを用いて強布し、8 0 ℃で 2 分間、ついで1 0 0 ℃で 5 分間乾燥して厚さ約 2 0 μm の 電荷搬送層を形成せしめて感光体 K 1 を作成した。

夹施例 2 ~ 1 3

表 - 1 に示す電荷発生物質および電荷搬送物質を用いた他は実施例 1 と全く同様にして感光体系 2 ~ 1 3 を作成した。

(以下汆白)

高 抱 敷 必 物 頃 (ヒドラゾン化合物系)	A	. e	A6.1.2	A6 1 3	у-осн,	
真 站 张 伟· 智 角	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H, C- \bigcirc -HNOC OH \bigcirc -N=N- \bigcirc -N=N- \bigcirc -CH= * \bigcirc -CH =	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H, CO-(O)- HNOC OH (O)-N=N-(O)-N=N-(O) (O)-N=N-(O)-N-(O)-N=N-(O) (O)-N=N-(O)-N-(O)-N=N-(O) (O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O) (O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O) (O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O) (O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O) (O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O)-N-(O) (O)-N-(O)-N	8型 発フタロシアニン
感光体系	8	м	•	ın	v	

真 荷 敷 氷 物 質(ヒドラ・ゲン代合物系)		A621		A6.2 S	⊙-осн _з 	. K6.2.7
机 商 路 年 智 質	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H_3C C C C C C C C C C	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H, CO -(O)-HNOC OH HO CONH-(O)-N=N-(O) (O) (O) (O) (O) (O) (O) (O) (O) (O)	A型・飼フタロシアニン
极光体角	æ	g,	. 01	:	12	13

突施例14

厚さ約300μのアルミニウム根上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いで低13のヒドラゾン化合物2部、ポリエステル樹脂(デユポン社製よびで大力を混合、溶解して電荷を混合、溶解して電子を混合、溶解した後、溶圧で乾燥した後、減圧下で乾燥した後、減圧下で乾燥した水が減速を形成せんが、本発明の感光体低14を得た。

実施例 1 5

実施例14で用いたセレンの代りにペリレン 系紙料

をアルミニウム板上に厚さ約 0.3 μに真空蒸着 して電荷発生層を形成せしめた。次いで電荷搬 送物質として № 9 のヒドラゾンを用いた以外は、 実施例 1 4 の場合と同様にして 感光体 № 1 5 を 作製した。

突施例 1 6

ダイアンブルー(実施例1で用いたものと同じ)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をボールミル中で粉砕、混合した後、これに低9のヒドラゾン12部、ポリエステルサビーシン18部を加えて、さらに混合リエステルフイルム上にドクターブレードを用いて強布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約16μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体低16を作成した。

实施例17~22

電荷発生物質および電荷搬送物質として夫々 表 - 2 に示すものを用いた他は実施例 1 6 と全 く同様にして感光体 & 1 7 ~ 2 2 を作成した。

	(F 7 / / / / / / / / / / / / / / / / / /	A. 1.3	. A& 2 S	/K 2 1	⊙-осн,	AK 2 6
水 2	(2)-HNOC OH. C6 C6 HO	$H_1C-\bigcirc -HNOC$ OH $O-N=N-\bigcirc -CH= **$ CH_1 $O-N=N-\bigcirc -CH= **$ CH_2 $O-N=N-\bigcirc -CH_2$	O-HNOO OH N-N O -O N=N O CONH O O	$\begin{array}{c} C_{\theta} \\ \bigcirc -\text{HNOC} \text{ OH} \\ \bigcirc -\text{N} - \square \\ \bigcirc -\text{N} - \square \\ \bigcirc -\text{N} - \square \\ \bigcirc \\ \bigcirc \end{array}$	H_3 CO $-\bigcirc$ - HNOC OH $+\bigcirc$ - N $-\bigcirc$ - N $-\bigcirc$ - N $-\bigcirc$ - N $-\bigcirc$ ONH $-\bigcirc$ OOH	み辺 婦フタロシアニン
**	17	. 89		20	2.1	. 22

以上のようにして得られた感光体が1~22 について市販の静電複写紙試験装置(K.K.川口電機製作所製BP428型)を用いて一6kV 又は十6kVのコロナ放電を20秒間行なつて帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、そのの表面電位 Vpo(ボルト)を測定し、ついでタングステンランプ光を、感光体表面の限度が20ルツクスになるよう照射してその表面ではがVpoの光になる迄の時間(秒)を求め、露光量上光(ルツクス・秒)を算出した。その結果を表-3に示す。

また以上の各感光体を市販の電子写真複写根を用いて帯電せしめた後、原図を介して光照射を行なつて静電静像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた画像を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写画像を得た。現像剤として優式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写画像を得た。

表 - 3

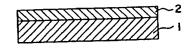
感光体系	V po (ポルト)	E光(ルツクス・秒)
1	+809	5. 8
2	-698	5. 9
3	-983	1. 5
4	-753	4. 3
5	- 4 2 8	0. 8
6	-1021	6. 0
7	-682	4.4
8	-731	3. 9
9 _	-855	2. 0
10	-851	4. 1
- 11	- 5 8 3	1. 3
12	-990	5. 1
13	-599	5. 5
14	-1150	3. 3
15	-1258	7. 5
16	+1150	9. 5
17	+1000	8. 1
18	+958	5. 1
19	+1281	8. 9
. 20	+891	2. 1
21	+1310	6. 9
2 2	+1103	8. 8

4 図面の簡単な説明

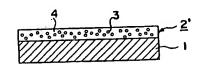
第1図~第8図は本発明にかかわる電子写真 感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

1 … 導電性支持体、 2 , 2 , 2 … 感光層、 8 … 電荷発生物質、 4 … 電荷搬送媒体又は電荷搬送 層、 5 … 電荷発生層。

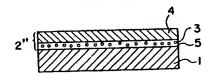
第1図



第2図



第3図



特 許 出 顧 人 株式会社 リ 代理人 弁理士 月 村

